

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-230194

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/027  
G03F 1/16

(21)Application number : 2000-042395

(71)Applicant : HOYA CORP  
MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 21.02.2000

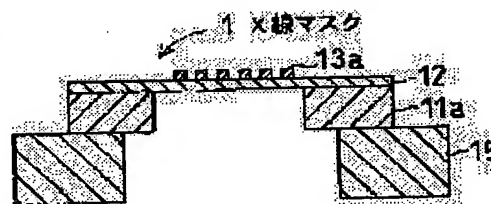
(72)Inventor : SHIYOUKI TSUTOMU  
KAWAHARA TAKAMITSU  
YABE HIDETAKA  
KITAMURA KAEKO

(54) SUBSTRATE FOR X-RAY MASK, ITS MANUFACTURING METHOD, X- RAY MASK AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an X-ray mask which has high position precision after the mask is formed and can maintain the high position precision while the mask is used.

**SOLUTION:** In an X-ray mask 1, an X-ray transmission film 12 has specified tensile stress as a whole and has film stress lower than specified at a specified region of a surface layer of the X-ray transmission film 12. The X-ray transmission film 12 is composed of the same crystalline material as a whole, and has practically uniform stress in the specified region of the surface layer without stress change in the film thickness direction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

Searching PAJ

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-230194

(P2001-230194A)

(43) 公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル\* (参考)

H 0 1 L 21/027

G 0 3 F 1/16

A 2 H 0 9 5

G 0 3 F 1/16

H 0 1 L 21/30

5 3 1 M 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-42395 (P2000-42395)

(22) 出願日 平成12年2月21日 (2000.2.21)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

(72) 発明者 笑喜勉

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー

ヤ株式会社内

(74) 代理人 100103676

弁理士 藤村 康夫

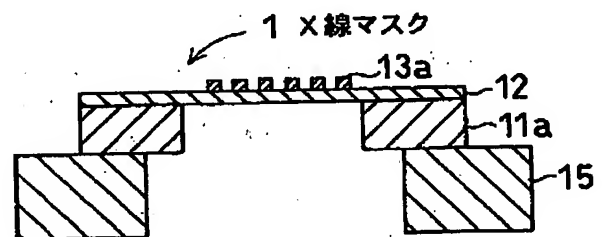
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 X線マスク用基板及びその製造方法、並びにX線マスク及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マスク作製後極めて高い位置精度を有し、かつ、マスク使用時においても極めて高い位置精度を維持しうるX線マスク等を提供する。

【解決手段】 X線マスク1におけるX線透過膜12が全体として所定の引っ張り応力を有し、かつ、前記X線透過膜12はその表層部の所定領域において、前記所定の引っ張り応力よりも低い膜応力を有するX線マスクにおいて、前記X線透過膜12はその全体において同じ結晶質からなり、かつ、前記X線透過膜12はその表層部の所定領域において、膜厚方向に応力変化がなく実質的に均一な応力を有することを特徴とする。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上又は支持枠上に、X線を透過するX線透過膜を少なくとも有するX線マスク用基板であって、

前記X線透過膜は全体として所定の引っ張り応力を有し、かつ、前記X線透過膜はその表層部の所定領域において、前記所定の引っ張り応力よりも低い膜応力を有するX線マスク用基板において、  
前記X線透過膜はその全体において同じ膜質（同一の結晶質）からなり、かつ、前記X線透過膜はその表層部の所定領域において、膜厚方向に応力変化がなく実質的に均一な応力を有することを特徴とするX線マスク用基板。

【請求項2】 前記X線透過膜の表層部の所定領域が、前記X線透過膜の表面から $0.01\mu\text{m}\sim 0.30\mu\text{m}$ の領域であり、かつ、前記X線透過膜の表層部の所定領域における実質的に均一な応力が、 $0\sim\pm 50\text{MPa}$ であることを特徴とする請求項1に記載のX線マスク用基板。

【請求項3】 前記X線透過膜の表面が、平滑化処理が施された面であることを特徴とする請求項1又は2に記載のX線マスク用基板。

【請求項4】 前記X線透過膜全体の前記所定の引っ張り応力が、 $80\text{MPa}$ 以上、 $2.00\text{MPa}$ 未満であることを特徴とする請求項1～3から選ばれるいずれか一項に記載のX線マスク用基板。

【請求項5】 前記X線透過膜の表層部の所定領域の下方に、応力が引っ張り応力からそれより低い応力へ膜厚方向に連続的に変化する境界部を有することを特徴とする請求項1～4から選ばれるいずれか一項に記載のX線マスク用基板。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のX線マスク用基板におけるX線透過膜の上部にX線吸収体膜が形成されていることを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載のX線マスク用基板を形成する製造方法であって、

前記X線透過膜は、基板上に、減圧CVD装置を用いて、所望の引っ張り応力となるように成膜し、引き続き同一装置において成膜条件を変更して、X線透過膜の表層部の所定領域において前記引っ張り応力よりも低い膜応力となるように成膜して形成することを特徴とするX線マスク用基板の製造方法。

【請求項8】 変更する成膜条件が、原料ガス比、成膜温度、及びガス圧のうちから選ばれる少なくとも一条件であることを特徴とする請求項7に記載のX線マスク用基板の製造方法。

【請求項9】 成膜条件の変更の際に、成膜条件を連続的に変化させることを特徴とする請求項8に記載のX線マスク用基板の製造方法。

【請求項10】 請求項6に記載のX線マスクブランク

を用いたX線マスクの製造方法であって、X線吸収体膜をパターンニングする工程において、X線透過膜をオーバーエッチングする工程を有することを特徴とするX線マスクの製造方法。

【請求項11】 請求項10に記載のX線マスクの製造方法を用いて得られたことを特徴とするX線マスク。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、X線リソグラフィに用いるX線マスク用基板及びその製造方法並びにX線マスク及びその製造方法等に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体産業において、シリコン基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する上で必要な微細パターンの転写技術としては、露光用電磁波として可視光や紫外光を用いて微細パターンを転写するフォトリソグラフィ法が用いられてきた。しかし近年、半導体技術の進歩とともに、超LSIなどの半導体装置の高集積化が著しく進み、従来のフォトリソグラフィ法で用いてきた可視光や紫外光での転写限界を超えた高精度な微細パターンの転写技術が要求されるに至った。そして、このような微細パターンの転写を実現するために、可視光や紫外光よりも波長の短いX線を用いたX線リソグラフィ法の開発、実用化が進められている。

【0003】X線リソグラフィは、等倍の近接露光であり、等倍のX線マスクが必要となる。X線リソグラフィに用いられるX線マスクの構造を図1に示す。同図に示すように、X線マスク1は、X線を透過するX線透過膜（メンブレン）12と、X線を吸収するX線吸収体パターン13aから構成されており、これらは、シリコンからなる支持枠11aで支持されている。さらに、この支持枠11aは、補強及びハンドリングを容易にするために外径が支持枠11aよりも大きなガラスフレーム15に接合されている。ここで、例えば、支持枠11aは外径4インチφ、ガラスフレーム15は外径5インチφのサイズの丸形のものが使用される。

【0004】このようなX線マスクを得るためのX線マスクブランクの各種態様を図2(a)～(c)に示す。X線マスクブランクの態様としては、シリコン基板11上にCVD法による $2\mu\text{m}$ 程度の厚みのX線透過膜12を形成し、このX線透過膜12上にX線吸収体膜13とエッチングマスク層14をスパッタリング法により形成した構成（図2(a)）等が一般的である。また、X線マスクブランクのより進んだ態様としては、シリコン基板11の裏面を、フッ硝酸（フッ酸と硝酸の混合液）によりウェットエッチングして支持枠11aを形成すると同時に、X線透過膜のマスクエリアとなる領域においてX線透過膜12を自立化（メンブレン化）させた構成（図2(b)）が含まれる。さらに、補強用のガラスフレーム15を陽極接合法などにより接着した構成（図2

(3)

(c) もX線マスクブランクの態様として含まれる。なお、本発明でいうX線マスク用基板は、基板上又は支持枠上に、X線透過膜を少なくとも有するもの、すなわち、図2 (a) ~ (c) においてX線吸収体膜13やエッチングマスク層14を形成していない態様のものを含む。

【0005】X線透過膜としては、高いヤング率、高いX線照射耐性などの観点から、炭化珪素 (SiC) が一般に用いられる。X線吸収体膜としては、タンタル (Ta)、タングステン (W) などの高融点金属を主成分とする材料などが一般に用いられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、フォトリソグラフィ技術の進歩に伴い、X線リソグラフィの導入時期が先送りされ、現状では、1 Gbit-DRAM (デザインルール: 0.15  $\mu$ m) あるいは4 Gbit-DRAM (デザインルール: 0.13  $\mu$ m) の世代から導入される見通しとなった。そして、X線リソグラフィは、4 Gから導入された場合でも、16 G、64 Gまでの複数世代に亘って使用できるという特徴を有している。64 G (デザインルール: 0.07  $\mu$ m) での使用を想定した場合、X線マスクに要求されるパターンの位置精度は一層厳しくなり1.0 nmという高い位置精度が必要となる。したがって、各マスク作製プロセスに起因する歪みは、極力ゼロにすることが必要になってきた。具体的には、X線吸収体膜のパターニングに起因した歪みを極力小さくすることが重要となる。X線吸収体膜をドライエッチングにより加工する場合、X線吸収体膜が直接X線透過膜上に形成されていると、図3に示すように、X線吸収体膜のパターン13a形成直後にX線透過膜12がプラズマに晒される。一般にX線吸収体膜のエッチング速度は、パターンの寸法に依存し、パターン幅が小さくなる程エッチング速度が低下 (マイクロローディング効果と呼ぶ) するため、及び、垂直なパターン形状を得るために、X線吸収体膜の厚みを除去しうる時間 (ジャストエッチングタイム) より過剰にエッチング (オーバーエッチング) することが不可欠になる。この時に例えばX線透過膜として用いられるSiC膜は、X線吸収体膜をエッチングする際に使用するCl<sub>2</sub>プラズマ中でX線吸収体膜と比べて十分な耐性がないために、SiC膜の表面がエッチングされる (図3)。このSiC膜のエッチングによる膜べりによってX線透過膜であるSiC膜の内部応力変化が生じ、パターン歪み (パターンの位置変動) を誘発することわかった。また、図3に示したように、面内のパターン寸法に依存して、SiC膜の膜べり量が異なるため、面内の応力分布も引き起こす。例えば、X線透過膜として、150 MPa程度の引っ張り応力を有し、表層部も同程度の応力を有するものを用いた場合、パターン形成時のオーバーエッチングにより0.1  $\mu$ mのSiC膜厚が減少すると、X線吸収体膜の膜厚

である0.5  $\mu$ m厚に換算すると、-30 MPaの応力が増加することになり、この応力変化によりX線吸収パターンは15 nm以上の位置歪みを生じる。応力変化は、例えば30 mm角のマスクエリア内で $\pm$ 10 MPa (0.5  $\mu$ m厚換算) 以下が要求されている。

【0007】この問題と解決するためには、X線透過膜を2層構造として、オーバーエッチング領域となるX線透過膜の表層部の応力を低応力化することが効果的である。具体的には、例えば、図4 (a) に示すように、高い引っ張り応力を有するX線透過膜 (下層3) を作製した後に、イオン注入によりその上層部4を低応力化する方法や、図5 (a) に示すように、減圧CVD法で作製したX線透過膜 (下層3) 上に、プラズマCVD法にて低応力膜を上層4として形成する方法によって、X線透過膜が多少オーバーエッチングされたとしても、高い位置精度を保つことができるようにしたX線マスクの製造技術が提案されている (特開平3-124016号公報)。

【0008】しかしながら、イオン注入による方法は、入射ドーズ量により応力を制御するのであるが、図4 (a) に示すように、表面からの深さ方向にイオンのエネルギーが均等に入射されない (表面側程ドーズ量が多くなる) ため、ある一定の厚みで平均的に低応力化した上層部4が実現できたとしても、図4 (b) に示すように、上層部4において表面部の圧縮応力が高く、膜内部にいくほど引っ張り側へ変化するような厚み方向に応力変化 (応力むら) が生じる。よって、オーバーエッチング (X線透過膜の膜べり量) の程度によって応力変化が大きくなり、パターン歪みが発生してしまう。さらに、マスク面内では、様々なサイズのパターンが配置されているため、SiCの膜べり量は、面内のパターン寸法によって異なり、結果的に面内の応力むらを引き起こし、ひいてはパターン歪みを引き起こす。さらに、上層部のイオン注入された膜は、X線照射により注入イオンの移動が起こり、マスク歪み (パターン歪み) を誘発する。なお、上層部のイオン注入された膜と下層の膜とは不純物の観点から膜質が異なる。また、図5 (a) に示すように、減圧CVD法によって作製したSiC膜 (下層3) は結晶質の膜となり、プラズマCVD法によって作製したSiC膜 (上層4) はアモルファス構造となっており、下層3の結晶質の膜と構造が異なるため、密着性が悪くなり、膜強度の低下及び膜剥がれを招く。また、上層部のプラズマCVDによるSiC膜は、X線に対する耐性が不十分であるため、X線照射によるパターン歪みが避けられない状況にあった。上述した2つの方法は、オーバーエッチング (X線透過膜の膜べり量) の程度によって応力変化が大きくなり、パターン歪みが発生してしまうため、あるいは、上層部が下層部と異なった膜質となるため、実用面での使用が難しいことがわかった。

【0009】本発明は、上述した背景のもとになされた

(4)

5

ものであり、低応力層の膜厚方向の応力変化によって生じるパターン歪みの問題を解消できるとともに、低応力層の膜質が下層と異なることが原因でX線照射によって生じるマスク歪み（パターン歪み）の問題を解消でき、したがって、実用面での使用が可能なX線マスク等を提供することを第一の目的とする。また、上記本発明のX線マスクの製造に適したX線マスク用基板及びその製造方法並びにX線マスクの製造方法等を提供することを第二の目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、X線透過膜がその表層部の所定領域において、膜厚方向に応力変化がなく実質的に均一な応力を有する構成とすることによって、膜厚方向の応力変化によって生じるパターン歪みの問題を解消できること、及び、X線透過膜はその全体において同じ膜質（同じ結晶質の膜、例えば同じ多結晶膜）からなる構成とすることによって、X線照射によるマスク歪みの問題を解消できることを見出した。なお、「同じ膜質」とは、同じ結晶構造を有し、しかも組成、不純物が均一な膜をいう。また、基板上に、減圧CVD装置を用いて、所望の引っ張り応力となるようにX線透過膜を成膜し、引き続き同一装置において成膜条件を変更して、X線透過膜の表層部の所定領域において前記引っ張り応力よりも低い膜応力となるようにX線透過膜を成膜することによって、X線透過膜がその全体において同じ結晶質の膜（例えば同一の多結晶SiC）からなり、かつ、前記X線透過膜はその表層部の所定領域において、膜厚方向に応力変化がなく実質的に均一な応力を有するX線透過膜が得られること、具体的には、例えば、X線透過膜であるSiC膜の作製において、減圧CVD装置を用い、原料ガスに少なくともジクロロシランとアセチレンを用いて、成膜条件（原料ガス比、成膜温度、ガス圧など）を変更又は連続的に変えることによって、同一の結晶質の膜において、表層領域だけを低応力に制御することができることを見出した。なお、従来同一成膜製法による応力制御は、一般的に使用される成膜方法及び材料を用いた場合、十分な応力制御技術が確立されておらず、安定した膜を得ることが難しかった。そして、以上の技術が1Gbiter-DRAM以降のX線マスク製造に不可欠な技術であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】本発明は以下の構成を有する。

【0012】（構成1）基板上又は支持枠上に、X線を透過するX線透過膜を少なくとも有するX線マスク用基板であって、前記X線透過膜は全体として所定の引っ張り応力を有し、かつ、前記X線透過膜はその表層部の所定領域において、前記所定の引っ張り応力よりも低い膜応力を有するX線マスク用基板において、前記X線透過膜はその全体において同じ膜質（同一の結晶質）からな

6

り、かつ、前記X線透過膜はその表層部の所定領域において、膜厚方向に応力変化がなく実質的に均一な応力を有することを特徴とするX線マスク用基板。

【0013】（構成2）前記X線透過膜の表層部の所定領域が、前記X線透過膜の表面から $0.01\mu\text{m}\sim 0.30\mu\text{m}$ の領域であり、かつ、前記X線透過膜の表層部の所定領域における実質的に均一な応力が、 $0\sim\pm 50\text{MPa}$ であることを特徴とする構成1に記載のX線マスク用基板。

10 【0014】（構成3）前記X線透過膜の表面が、平滑化処理が施された面であることを特徴とする構成1又は2に記載のX線マスク用基板。

【0015】（構成4）前記X線透過膜全体の前記所定の引っ張り応力が、 $80\text{MPa}$ 以上、 $200\text{MPa}$ 未満であることを特徴とする構成1～3から選ばれるいずれかに記載のX線マスク用基板。

20 【0016】（構成5）前記X線透過膜の表層部の所定領域の下方に、応力が引っ張り応力からそれより低い応力へ膜厚方向に連続的に変化する境界部を有することを特徴とする構成1～4から選ばれるいずれかに記載のX線マスク用基板。

【0017】（構成6）構成1～5のいずれかに記載のX線マスク用基板におけるX線透過膜の上部にX線吸収体膜が形成されていることを特徴とするX線マスクブラン

30 【0018】（構成7）構成1～5のいずれかに記載のX線マスク用基板を形成する製造方法であって、前記X線透過膜は、基板上に、減圧CVD装置を用いて、所望の引っ張り応力となるように成膜し、引き続き同一装置において成膜条件を変更して、X線透過膜の表層部の所定領域において前記引っ張り応力よりも低い膜応力となるように成膜して形成することを特徴とするX線マスク用基板の製造方法。

【0019】（構成8）変更する成膜条件が、原料ガス比、成膜温度、及びガス圧のうちから選ばれる少なくとも一条件であることを特徴とする構成7に記載のX線マスク用基板の製造方法。

40 【0020】（構成9）成膜条件の変更の際に、成膜条件を連続的に変化させること特徴とする構成8に記載のX線マスク用基板の製造方法。

【0021】（構成10）構成6に記載のX線マスクブランクを用いたX線マスクの製造方法であって、X線吸収体膜をパターンニングする工程において、X線透過膜をオーバーエッチングする工程を有することを特徴とするX線マスクの製造方法。

【0022】（構成11）構成10に記載のX線マスクの製造方法を用いて得られたことを特徴とするX線マスク。

【0023】

50 【作用】構成1によれば、X線透過膜がその表層部の所

(5)

7

定領域において、膜厚方向に応力変化がなく実質的に均一な応力を有する構成とすることによって、膜厚方向の応力変化によって生じるパターン歪みの問題を解消できる。これと同時に、X線透過膜はその表層部の所定領域において、X線透過膜全体の引っ張り応力よりも低い膜応力を有する（表層部が低応力化されている）ので、X線吸収体膜をドライエッチングしてX線吸収体パターンを形成する際にオーバーエッチングにより下地のX線透過膜が表面からエッチングされて膜べりが生じた場合であっても、表層部の低応力化されたX線透過膜は、応力変化がほとんど生じず、X線吸収体膜のエッチング時の歪みを最小限に抑えることができる。以上のことから、マスク作製後に極めて高い位置精度を有するX線マスクが得られる。さらに、X線透過膜はその全体において同じ膜質（同じ結晶質の膜、例えば同じ多結晶膜）からなる構成とすることによって、X線露光による照射ダメージがなく、X線照射に対して安定で、マスク使用時に極めて高いパターン位置精度を長期的に維持しうるX線マスクが得られる。図6(a)に、同じ結晶質からなるX線透過膜を模式的に示す。

【0024】構成2によれば、X線透過膜の表層部の所定領域を、X線透過膜の表面から0.01 $\mu$ m以上の領域に規定することによって、0.01 $\mu$ m未満の極表層の圧縮応力層を除外することができ（図6(b)）、また、0.30 $\mu$ mまでの領域に規定することによって、エッチングによる膜べりに十分対応できる。また、X線透過膜の表層部の所定領域における実質的に均一な応力を、0 $\sim$  $\pm$ 50MPaの範囲に規定することによって、パターン歪みを回避しうる低応力を確保できるとともに、低応力の圧縮応力（0 $\sim$ 50MPa）も含めることで、表層部の応力制御の範囲が広がるので、歩留まりが向上し、製造が容易となる。

【0025】構成3によれば、X線透過膜の表面を、平滑化処理が施された面とすることによって、平坦性が高いため可視光の透過率の高いX線透過膜が得られるのみならず、X線透過膜の表面粗れに起因した極表層の圧縮応力層を除去することができる。平滑化処理の方法としては、例えば、機械研磨、化学的機械研磨（CMP）、エッチバックなどの方法を使用できる。

【0026】構成4によれば、X線透過膜全体の所定の引っ張り応力を、80（ $8 \times 10^8$ dyn/cm<sup>2</sup>） $\sim$ 200MPa（ $2 \times 10^9$ dyn/cm<sup>2</sup>）未満の範囲に規定することによって、従来の200MPa以上の引っ張り応力を有する場合に比べ、マスク基板の平面度を向上できる（応力による変形を小さくできる）。

【0027】構成5によれば、X線透過膜の表層部の所定領域の下方に、応力が引っ張り応力からそれより低い応力へ膜厚方向に連続的に変化する境界部を有することによって（例えば、図7）、境界部において結晶質の膜構造が連続的に変化するため、表層部の所定領域とその

8

下層との密着性が良くなり、膜強度の低下を招くことがない。なお、境界部の間隔が広い場合は応力の制御性が悪くなり、境界部の間隔が狭い場合は密着性が悪くなる。

【0028】構成6によれば、構成1 $\sim$ 5に記載の効果を有するX線マスク用基板におけるX線透過膜の上部にX線吸収体膜が形成されたX線マスクブランクが得られる。

【0029】構成7によれば、基板上に、減圧CVD装置を用いて、所望の引っ張り応力となるようにX線透過膜を成膜し、引き続き同一装置において成膜条件を変更して、X線透過膜の表層部の所定領域において前記引っ張り応力よりも低い膜応力となるようにX線透過膜を成膜することによって、X線透過膜がその全体において同じ膜質（同じ結晶質の膜、例えば同じ多結晶SiC膜）からなり、かつ、前記X線透過膜はその表層部の所定領域において、膜厚方向に応力変化がなく実質的に均一な応力を有する低応力のX線透過膜が得られる。

【0030】構成8によれば、構成7において変更する成膜条件を、原料ガス比の変更、成膜温度、及びガス圧から選ばれる少なくとも一種とすることによって、制御を厳密（正確）かつ容易に行うことができる。具体的には、例えば、X線透過膜であるSiC膜の作製において、減圧CVD装置を用い、原料ガスに少なくともジクロロシランとアセチレンを用いて、成膜条件（原料ガス比、成膜温度、ガス圧など）を変更又は連続的に変えることによって、同一の結晶質の膜において、表層領域だけを低応力に厳密（正確）かつ容易に制御することができる。

【0031】構成9によれば、成膜条件の変更の際に、成膜条件を連続的に変化させて行うことによって、構成5に記載した連続的に変化する境界部を容易に形成できる。なお、X線透過膜の表層部において、実質的に均一な低応力が実現できる範囲で、成膜条件を連続的に変化させて、結晶質の膜構造を連続的に変化させることもできる。

【0032】構成10によれば、X線吸収体膜をパターンニングする工程において、X線透過膜をオーバーエッチングする工程を有することによって、パターン幅にかかわらず垂直なパターン形状を得ることができるとともに、構成6に記載のX線マスクブランクを用いているので、構成1 $\sim$ 5に記載の効果を有するX線マスクが製造できる。

【0033】構成11によれば、構成10に記載のX線マスクの製造方法を用いているので、構成1 $\sim$ 5に記載の効果を有するX線マスクが得られる。

【0034】以下、本発明を詳細に説明する。

【0035】本発明において、基板としては、シリコン基板（シリコンウエハ）が好適に使用されるが、これに限定されず、石英ガラスなどの公知の基板を用いること



(6)

9

ができる。X線透過膜としては、SiC、SiN、ダイヤモンド薄膜などが挙げられる。X線照射耐性などの観点からはSiCが好ましい。X線透過膜の全体としての応力は、100~400MPa以下であることが好ましく、80~200MPa未満の範囲であることがより好ましい。また、X線透過膜の膜厚は、1~3 $\mu$ m程度であることが好ましい。X線透過膜の低応力化すべき表層の好ましい領域は、SiC研磨の条件、X線吸収体膜のドライエッチング条件によって異なるので一概に言えないが、例えば、表面から0.01 $\mu$ mから0.3 $\mu$ m程度が好ましい。X線透過膜の表層領域の好ましい応力は、表面から0.3 $\mu$ mまでの領域で、+50MPa (引っ張り応力) から-50MPa (圧縮応力) が好ましい。

【0036】X線吸収体膜としては、タンタル (Ta)、タングステン (W) などの高融点金属を主成分とする材料などが挙げられる。具体的には、例えば、TaとBの化合物 [例えばTa<sub>4</sub>B (Ta:B=8:2)] や、Ta<sub>4</sub>B以外の組成をもつホウ化タンタル]、金属Ta、Taを含むアモルファス材料、Taと他の物質を含むTa系の材料や、金属W、Wと他の物質を含むW系の材料などが挙げられる。なお、X線照射耐性などの観点からは、タンタルを主成分とする材料が好ましい。

【0037】タンタルを主成分とするX線吸収材料は、アモルファス構造あるいは、微結晶構造を有することが好ましい。これは、結晶 (柱状) 構造であるとサブミクロンオーダーの加工が難しく、X線照射耐性や経時的な安定性が劣るからである。また、タンタルを主成分とするX線吸収材料は、Ta以外に少なくともBを含むことが好ましい。これは、Ta及びBを含むX線吸収体膜は、内部応力が小さく、高純度で不純物を含まず、X線吸収率が大きいなどの利点を有するからである。また、スパッタリングで成膜する際のガス圧を制御することで容易に内部応力を制御できるからである。さらに、窒素を添加することにより、ドライエッチングによる酸化耐性に優れる利点を有する。したがって、これらのX線吸収材料と本発明とを組み合わせることで、より優れたX線マスクが得られる。

【0038】本発明においては、X線吸収体膜が、タンタル (Ta) とホウ素 (B) を窒素 (N) 及び又は酸素 (O) を含む膜からなることがさらに好ましい。タンタルとホウ素と窒素及び/又は酸素を含むX線吸収体膜は、ドライエッチングによるX線吸収体パターン側面の酸化による応力変化を最小限に抑えることができる。したがって、X線吸収体パターン形成後のX線吸収体の応力変化に起因したパターン歪みがなく位置精度に優れる。したがって、このX線吸収体膜 (X線吸収体パターン) と本発明とを組み合わせることで、より優れたX線マスクが得られる。

【0039】本発明では、X線吸収体膜の上に、クロム

10

と窒素及び/又は酸素を含む材料などからなるエッチングマスク層などを設けることができる。

【0040】本発明のX線マスク用基板及びX線マスクブランクの製造方法において、上述した製造工程以外は特に制限されず、従来より公知のX線マスク用基板及びX線マスクブランクの製造工程を適用できる。

【0041】本発明のX線マスクの製造方法は、上述した本発明のX線マスクブランクを用いてX線マスクを製造することを特徴とする。X線マスクの製造工程に関しては、上述した製造工程以外は特に制限されず、従来より公知のX線マスクの製造工程が適用できる。例えば、エッチングマスク層のパターニングには、電子線レジストをエッチングマスク層上に形成し、電子線リソグラフィ法 (描画、現像、リンス、乾燥など) などの公知のパターニング技術が使用できる。レジストの膜厚は、50~500nmが好ましい。レジストパターンをマスクとして、エッチングマスク層をドライエッチングする際のエッチングガスとしては、塩素と酸素の混合ガスを用いることが好ましい。エッチングマスクパターンをマスクとして、X線吸収体膜をドライエッチングする際のエッチングガスとしては、塩素を用いることが好ましい。ドライエッチング装置としては、反応性イオンエッチング (RIE) 装置、ECRやICPなどの高密度プラズマ源を用いた反応性イオンビームエッチング装置 (RIBE) などが使用できる。

【0042】以下に、実施例に基づき本発明をより具体的に説明する。

#### 【実施例】実施例1

図8は、本発明の実施例1にかかるX線マスクブランクの製造工程説明図である。以下、図8を参照しながら実施例1のX線マスクの製造方法を説明する。まず、シリコン (Si) 基板11の両面にX線透過膜12、21として炭化珪素膜 (SiC) を成膜する (図8 (a))。なお、シリコン基板11としては、直径4インチ $\phi$ 、厚さが2mmで、結晶方位 (100) の平坦なシリコン基板を用いた。また、X線透過膜12としての炭化珪素は、ジクロロシランとアセチレンを用いて減圧CVD法により成膜されたものである。ここで、成膜温度は、800~1000℃で固定し、成膜圧力は、8~16Paで固定し、ジクロロシラン (21.0sccm) とアセチレン (3.5sccm) とを6:1の比で供給し、成膜を開始し、1.9 $\mu$ m厚まで形成した後、アセチレンを徐々に増加させて原料ガス比をジクロロシラン:アセチレン=5:1まで変えて合計2.1 $\mu$ mまで形成した。得られたSiCの応力は、最初の1.9 $\mu$ mまでは、100~200MPaであるのに対して、1.9~2.1 $\mu$ mまでの領域 (表層) では、-50~50MPaの低応力に制御することができた。成膜後、基板を取り出した後、機械研磨によりX線透過膜12である炭化珪素膜の表面の平坦化を行い、Ra=1nm以下の



(7)

11

表面粗さを得た。ここで、 $2.03\mu\text{m}$ まで膜厚を減少させた。

【0043】次に、シリコン基板11のもう一方の側(裏面)に形成されたX線透過膜21の中央部の $30\text{mm}$ 角の領域を $\text{CF}_4$ と酸素ガスの混合ガスを用いた反応性イオンエッチングによりエッチング除去し、次に、裏面に残ったX線透過膜21をマスクとして、フッ酸と硝酸の混合液に浸漬することにより、中央部のシリコンを除去し、 $30\text{mm}$ 角の自立したX線透過膜12(メンブレン)を有するX線マスク用基板16を形成した(図8(b))。次いで、ガラスフレーム15を陽極接合法により、X線マスク用基板16に接着した(図8(c))。この際、ガラスフレーム(パイレックス)とX線マスク用基板は重ね合わせた状態で $320^\circ\text{C}$ に加熱し、ガラスフレーム側を陰極、X線マスク用基板側を陽極として、 $1\text{kV}$ の直流電圧を10分間印加することで接着した。

【0044】次に、X線透過膜12上にタンタル及びホウ素からなるターゲット( $\text{Ta}:\text{B}=85:15$ 原子%)を用い、スパッタガスとしてキセノンに窒素を25%添加したガスを用いて、X線吸収体膜13をDCマグネトロンスパッタ法によって、 $0.5\mu\text{m}$ の厚さに形成した(図8(d))。この際、X線吸収体膜13の膜応力は、 $-200\text{MPa}$ とした。続いて、X線吸収体膜を形成した上記基板を大気中で、 $250^\circ\text{C}$ 、2時間アニール処理することにより、膜応力を引っ張り方向へ変化させ、 $10\text{MPa}$ 以下の低応力のX線吸収体膜13を得た。

【0045】次に、X線吸収体膜13上に、エッチングマスク層14として、クロムと窒素を含む膜をDCマグネトロンスパッタリング法によって、 $0.05\mu\text{m}$ の厚さで、形成した。続いて、この基板を $210^\circ\text{C}$ で2時間アニール処理を行い、 $100\text{MPa}$ 以下の低応力のエッチングマスク層14を得た(図8(d))。

【0046】上記で得られたX線マスクブランクを用いて、デザインルールが $0.15\mu\text{m}$ の1Gbitter-DRAM用のパターンを有するX線マスク(図1)を作製した。具体的には、レジストパターンをマスクとして、エッチングマスク層14を塩素と酸素の混合ガスを用いてドライエッチングして、エッチングマスクパターンを形成し、このエッチングマスクパターンをマスクとして、X線吸収体膜13を塩素ガスを用いてドライエッチングして、X線吸収体パターン13aを形成し、エッチングマスクパターンを除去して、X線マスクを作製した。

【0047】上記で得られた、デザインルールが $0.15\mu\text{m}$ の1Gbitter-DRAM用のパターンを有するX線マスクについて、位置歪みを座標測定機により評価した結果、X線吸収体膜のオーバーエッチングによってX線透過膜であるSiC膜は、 $1.95\mu\text{m}$ まで膜厚を減らするがSiC膜の応力はほとんど変化せず、X線吸収体膜

12

のエッチングによる歪みが生じず、要求される $22\text{nm}$ ( $3\sigma$ )以下の高い位置精度を有していることを確認した。また、厚み方向で均質な多結晶膜であるため、X線の露光(照射)によるダメージもなく、長期的な安定性も十分確保されていることを確認した。

#### 【0048】実施例2

本発明の実施例2にかかるX線マスクの製造工程は、実施例1と同じであるため、図8を参照しながら実施例2のX線マスクの製造方法を説明する。まず、シリコン(Si)基板11の両面にX線透過膜12、21として炭化珪素(SiC)膜を成膜する(図8(a))。なお、シリコン基板11としては、直径4インチφ、厚さが $2\text{mm}$ で、結晶方位(100)の平坦なシリコン基板を用いた。また、X線透過膜12としての炭化珪素は、ジクロロシランとアセチレンを用いて減圧CVD法により成膜されたものである。ここで、成膜圧力は、 $8\sim 16\text{Pa}$ で固定し、ジクロロシラン( $210\text{sccm}$ )とアセチレン( $35\text{sccm}$ )とを6:1の比で固定供給し、成膜を開始し、 $1.9\mu\text{m}$ 厚まで形成した後、成膜温度を徐々に $30^\circ\text{C}$ 上げて合計 $2.1\mu\text{m}$ まで形成した。得られたSiCの応力は、最初の $1.9\mu\text{m}$ までは、 $100\sim 200\text{MPa}$ に対して、 $1.9\sim 2.1\mu\text{m}$ までの領域では、 $-50\sim 50\text{MPa}$ の低応力に制御することができた。成膜後、基板を取り出した後、機械研磨によりX線透過膜12である炭化珪素膜の表面の平坦化を行い、 $R_a=1\text{nm}$ 以下の表面粗さを得た。ここで、 $2.03\mu\text{m}$ まで膜厚を減少させた。

【0049】次に、シリコン基板11のもう一方の側(裏面)に形成されたX線透過膜21の中央部の $30\text{mm}$ 角の領域を $\text{CF}_4$ と酸素ガスの混合ガスを用いる反応性イオンエッチングによりエッチング除去し、次に、裏面に残ったX線透過膜21をマスクとして、フッ酸と硝酸の混合液に浸せきすることにより、中央部のシリコンを除去し、 $30\text{mm}$ 角の自立したX線透過膜12(メンブレン)を有するX線マスク用基板16を形成した(図8(b))。次いで、ガラスフレーム15を陽極接合法により、X線マスク用基板16に接着する(図8(c))。この際、ガラスフレーム(パイレックス)とX線マスク用基板は重ね合わせた状態で $320^\circ\text{C}$ に加熱し、ガラスフレーム側を陰極、X線マスク用基板側を陽極として、 $1\text{kV}$ の直流電圧を10分間印加することで接着した。

【0050】次に、X線透過膜12の上にタンタル及びホウ素からなるターゲット( $\text{Ta}:\text{B}=85:15$ 原子%)を用い、スパッタガスとしてキセノンに窒素を20%添加したガスを用いて、X線吸収体膜13をDCマグネトロンスパッタ法によって、 $0.5\mu\text{m}$ の厚さに形成した(図8(d))。この際、X線吸収体膜13の膜応力は、 $-200\text{MPa}$ とした。続いて、X線吸収体膜を形成した上記基板を大気中で、 $250^\circ\text{C}$ 、2時間アニール

(8)

13

ル処理することにより、膜応力を引っ張り方向へ変化させ、10MPa以下の低応力のX線吸収体膜13を得た。

【0051】次に、X線吸収体膜13上に、エッチングマスク層14として、クロムと窒素を含む膜をDCマグネトロンスパッタリング法によって、0.05 $\mu$ mの厚さで、形成した。続いて、この基板を210℃で2時間アニール処理を行い、100MPa以下の低応力のエッチングマスク層14を得た(図8(d))。

【0052】上記で得られたX線マスクブランクを用いて、デザインルールが0.15 $\mu$ mの1Gb i t-DRAM用のパターンを有するX線マスク(図1)を作製した。具体的には、レジストパターンをマスクとして、エッチングマスク層14を塩素と酸素の混合ガスを用いてドライエッチングして、エッチングマスクパターンを形成し、このエッチングマスクパターンをマスクとして、X線吸収体膜13を塩素ガスを用いてドライエッチングして、X線吸収体パターン13aを形成し、エッチングマスクパターンを除去して、X線マスクを作製した。

【0053】上記で得られた、デザインルールが0.15 $\mu$ mの1Gb i t-DRAM用のパターンをもったX線マスクについて、位置歪みを座標測定機により評価した結果、X線吸収体膜のオーバーエッチングによってSiCは、1.95 $\mu$ mまで膜べりするがSiCメンブレンの応力はほとんど変化せず、X線吸収体膜のエッチングによる歪みが生じず、要求される22nm(3 $\sigma$ )以下の高い位置精度を有していることを確認した。また、厚み方向で均質な多結晶膜であるため、X線の露光(照射)によるダメージもなく、長期的な安定性も十分確保されていることを確認した。

【0054】以上好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は必ずしも上記実施例に限定されるものではない。

【0055】例えば、X線透過膜であるSiCの成膜条件は、反応管のサイズや排気速度などによって異なるので、それに応じてSiC膜の成膜条件を適宜選択できる。

【0056】X線透過膜として、炭化珪素の代わりに、窒化珪素やダイヤモンド膜などを用いてもよい。また、X線吸収体膜として、Ta4B以外の組成をもつホウ化タンタル、金属Ta、Taを含む化合物などを用いてもよい。さらに、エッチングマスク層として、クロム化合物の代わりに、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)やSiO<sub>2</sub>膜などを用いてもよい。

【0057】フレームとして、パイレックスガラスの代わりに、アルミノシリケートガラスや結晶化ガラスなどを用いてもよく、ガラス以外にSiCやアルミナなどのセラミックを用いても良い。また、フレームへの接着

14

は、陽極接合の代わりに、エポキシなどの接着剤を用いてもよい。さらに、フレームへの接着は、X線吸収体膜、エッチングマスク層を形成した後に行ってもよい。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、低応力層の膜厚方向の応力変化によって生じるパターン歪みの問題を解消できるとともに、低応力層の膜質が下層と異なることが原因でX線照射によって生じるマスク歪み(パターン歪み)の問題を解消でき、したがって、マスク作製後極めて高い位置精度を有し、かつ、マスク使用時においても極めて高い位置精度を維持しうるX線マスクが得られる。これにより、実用面での使用が可能な極めて高い位置精度を有するX線マスク等を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】X線マスクの構造を示す断面図である。

【図2】X線マスクブランクの構造を示す断面図である。

【図3】X線透過膜のオーバーエッチングの様子を説明するための断面図である。

【図4】従来法により作製されたX線透過膜を説明するための図であり、(a)は断面構造を示す断面図、

(b)は深さ方向の応力分布を示す図である。

【図5】従来法により作製されたX線透過膜を説明するための図であり、(a)は断面構造を示す断面図、

(b)は深さ方向の応力分布を示す図である。

【図6】本発明により作製されたX線透過膜を説明するための図であり、(a)は断面構造を示す断面図、

(b)は深さ方向の応力分布を示す図である。

【図7】本発明のX線透過膜の表層部の所定領域の下方に形成された境界部を説明するための断面図である。

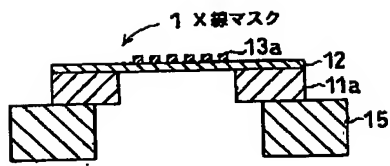
【図8】本発明の一実施例に係るX線マスクブランクの製造工程を説明するための断面図である。

【符号の説明】

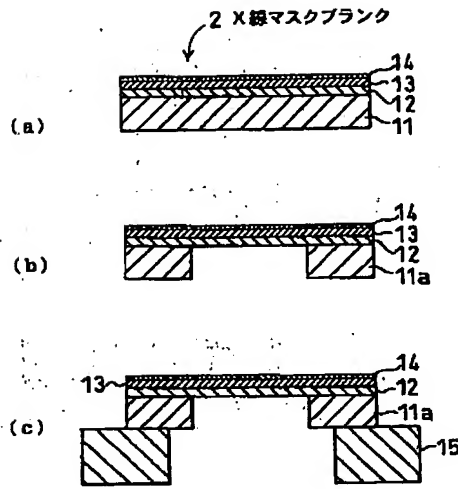
- 1 X線マスク
- 2 X線マスクブランク
- 3 X線透過膜の下層
- 4 X線透過膜の上層(部)
- 5 同じ結晶質からなるX線透過膜
- 11 シリコン基板
- 11a 支持枠
- 12 X線透過膜
- 13 X線吸収体膜
- 13a X線吸収体パターン
- 14 エッチングマスク層
- 15 ガラスフレーム
- 16 X線マスク用基板

(9)

【図1】



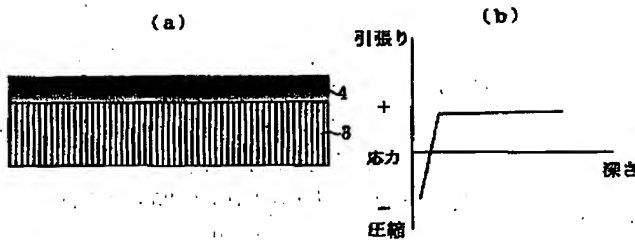
【図2】



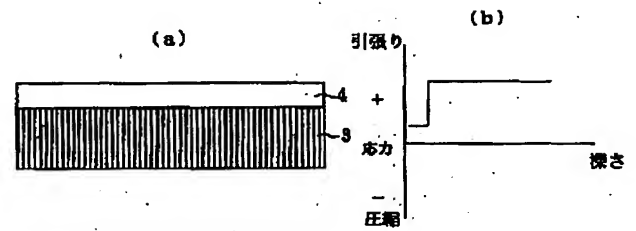
【図3】



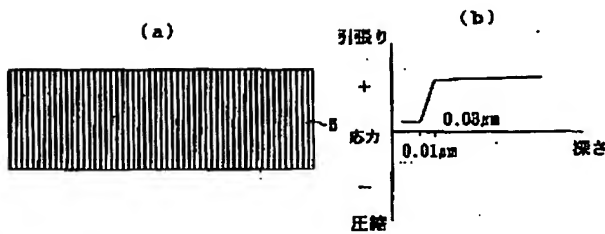
【図4】



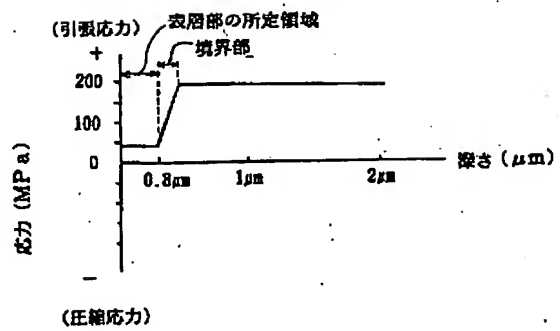
【図5】



【図6】

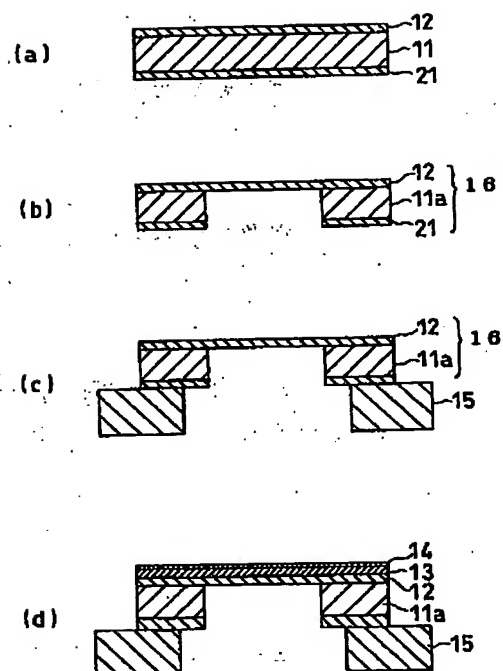


【図7】



(10)

【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 河原 孝光  
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー  
 ヤ株式会社内  
 (72)発明者 矢部 秀毅  
 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三  
 菱電機株式会社内

(72)発明者 北村 佳恵子  
 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三  
 菱電機株式会社内  
 Fターム(参考) 2H095 BA10 BB25 BB37 BC05 BC27  
 BC30  
 5F046 GD01 GD03 GD04 GD05 GD16  
 GD19